

XP-002335583

## (C) WPI / DERWENT

AN - 1987-032233 [05]

A - [001] 014 02& 028 032 035 038 04& 06- 07& 075 08& 09& 143 144 15& 151  
 155 163 166 169 17& 170 171 173 174 175 18- 195 20- 239 262 278 29-  
 292 293 344 348 350 352 356 357 393 398 437 50& 512 516 518 56& 575  
 577 689 693 726

AP - JP19850130274 19850614; JP19850130274 19850614; [Based on J61287922 ]

CPY - TOYM

DC - A23

DR - 0247-U 0415-U 0728-U 1527-U 1644-U 5130-U 5350-U

FS - CPI

IC - C08G63/08 ; C08G63/60 ; C08G63/80 ; C08G63/91

KS - 0005 0009 0013 0016 0037 0070 0073 0139 0151 0160 0226 0230 1291 1319  
 1323 1333 1462 1851 2041 2043 2051 2064 2149 2150 2154 2155 2171 2173  
 2510 2541 2559 2589 2640 3089 3148

MC - A05-E01A1 A05-E02 A09-A05 A10-D02 A10-D03

PA - (TOYM ) TOYOBO KK

PN - JP61287922 A 19861218 DW198705 005pp

- JP5023290B B 19930402 DW199316 C08G63/91 005pp

PR - JP19850130274 19850614

XA - C1987-013591

XIC - C08G-063/08 ; C08G-063/60 ; C08G-063/80 ; C08G-063/91

AB - J61287922 Prepn. of elastic polyester comprises effecting addn.

polymerisation while feeding melted crystalline aromatic polyester and  
 lactone continuously to reaction tank and then effecting  
 polymerisation in solid phase state.

- Crystalline aromatic polyester is e.g. poly(tetramethylene  
 terephthalate), poly(ethylene terephthalate), poly(1,4-cyclohexylene  
 dimethylene terephthalate), poly(ethylene 2,6-naphthalate). Lactone  
 is e.g. epsilon-caprolactone, enantholactone, caprylolactone and its  
 wt. ratio to aromatic polyester is 2/98 - 80/20 pref. 4/96 - 70/30.

- Polymerisation may be effected in the presence of catalyst such as  
 dibutyl Sn oxide, dibutyl Sn dilaurate, Sn dioctanoate, Sn  
 tetraacetate, triisobutyl Al, tetrabutyl Ti, Ge dioxide, Sb trioxide .  
 Amt. of catalyst w.r.t. aromatic polyester and lactone is 0-0. pref.  
 0.001-0.1 wt. %. Addn. polymerisation is effected at 210-260 pref.  
 215-245 deg.C for 30 min - 6 hr pref. average residence time of 1-3  
 hr. Solid phase polymerisation is effected below 240 deg.C, pref. at  
 170-215 deg.C for 30 min - 10 hr, pref. residence time of 1-6 hr.

- ADVANTAGE - Process gives elastic polyester having enhanced colour  
 tone.(0/0)

IW - ELASTIC POLYESTER PREPARATION COMPRISE CONTINUOUS FEED MELT AROMATIC  
 POLYESTER LACTONE TANK ADD POLYMERISE

IKW - ELASTIC POLYESTER PREPARATION COMPRISE CONTINUOUS FEED MELT  
 AROMATIC

POLYESTER LACTONE TANK ADD POLYMERISE

NC - 001

OPD - 1985-06-14

ORD - 1986-12-18

PAW - (TOYM ) TOYOBO KK

TI - Elastic polyester prepn. - comprises continuously feeding melted  
 aromatic polyester and lactone to tank for addn. polymerisation

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-287922

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 63/08  
63/60

識別記号

庁内整理番号

7142-4 J  
7142-4 J

④ 公開 昭和61年(1986)12月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 弾性ポリエステル製造法

⑭ 特 願 昭60-130274

⑮ 出 願 昭60(1985)6月14日

⑯ 発 明 者	小 林	琢 磨	大津市日吉台4丁目8番9号
⑯ 発 明 者	北 川	広 信	滋賀県滋賀郡志賀町高城426-29
⑯ 発 明 者	兼 重	憲 嗣	枚方市楠葉並木1丁目27番8号
⑯ 発 明 者	牧 村	修	大垣市美和町1812番地の5
⑯ 出 願 人	東洋紡績株式会社		大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

弾性ポリエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて弾性ポリエステルの製造する方法において、溶融した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を連続的に反応槽に供給して付加重合した後、固相の状態で重合することを特徴とする弾性ポリエステルの製造法。

(2) 反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステルの、該ポリエステルの製造における重合反応後、直接溶融状態で供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の弾性ポリエステルの製造法。

(3) 反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステルの、該ポリエステルの製造における重合反応後、チップに成形した後溶融して供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の弾性ポリエス

テルの製造法。

(4) 反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を、結晶性芳香族ポリエステルチップにラクトン類を添加した後、前記チップを溶融して供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の弾性ポリエステルの製造法。

(5) 反応槽へ結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を供給する前に、予め溶融した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を混合しておくことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の弾性ポリエステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を主成分とし、結晶性芳香族ポリエステルがハードセグメントを、ポリラクトンがソフトセグメントを構成している弾性ポリエステルの連続的に製造する方法に関するものであり、さらに詳しくは、色調の優れた弾性ポリエステルの経済的に連続的に製造する方法に関するものである。

## (従来技術)

織維や成形材料、フィルムに用いられる弾性ポリエステルは、従来より結晶性ポリエステルチップとラクトン類を回分式で加熱溶解して反応させることによつて製造されており、特公昭48-4118号公報、特公昭52-49037号公報などにより知られている。

## (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら前記回分式方法では、色調の安定なポリマーが得られにくいという欠点があり、また未反応ラクトン類の除去が困難で、得られたポリマーの臭いの原因となつていた。さらに、経済性の面からも回分式方法では種々の点で不利であった。

## (問題点を解決するための手段)

そこで本発明者らは、前記欠点を解決すべく、また、最も有利なプロセスおよび運転条件について、かつ得られたポリマー中のカルボキシル末端基含有量を減らして、優れた色調を得るべく、鋭意研究検討した結果、遂に本発明を完成するに到

つた。すなわち本発明は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて弾性ポリエステルを製造する方法において、溶融した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を連続的に反応槽に供給して付加重合した後、固相の状態で重合することを特徴とする弾性ポリエステルの製造法である。

本発明において結晶性芳香族ポリエステルとは、主としてエステル結合又はエステル結合とエーテル結合とからなる重合体であつて、少なくとも1種の芳香族基を主たる繰返し単位に有し、分子末端に水酸基を有するものである。成形用材料としては分子量5,000以上のものが好ましいが、コーティング剤の場合には分子量5,000以下でもよい。好適な具体例を挙げると(主として)ポリテトラメチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレート、ポリ1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレートなどのホモポリエステル、主としてテトラメチレンテレフタレート単位又は、エチレン

テレフタレート単位からなり、他にテトラメチレンイソフタレート単位、エチレンイソフタレート単位、テトラメチレンアジペート単位、テトラメチレンセバケート単位、エチレンセバケート単位、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート単位、テトラメチレン-*p*-オキシベンゾエート単位、エチレン-*p*-オキシベンゾエート単位などの共重合成分との共重合ポリエステル又は共重合ポリエステルエーテルなどである。

また、ラクトンとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトンが最も好ましいがエナントラクトン、カプリロラクトンなどでも差支えない。これらのラクトン類は2種類以上同時に使用することもできる。

上記した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との組成比は、得られるポリマーの弾性特性からみて芳香族ポリエステル/ラクトンの比が98/2~20/80(重量比)で、とくに好ましくは96/4~30/70である。

本発明の弾性ポリエステルを得るには無触媒でもよいし触媒を用いてもよい。触媒としては一般

にラクトン類の重合に使用されるものがすべて使用でき、特に好適なものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、碲素、カドミウム、マンガンのような金属、その有機金属化合物、有機酸塩、アルコール等である。特に好ましいものとしては、有機錫有機アルミニウム、有機チタン化合物で、例えばジアルシル第一錫、テトラアルシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタン、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどである。これらの触媒は2種以上併用してもよい。

これらの触媒は一般に芳香族ポリエステルの重合触媒としても使われるものであるが、その添加方法は芳香族ポリエステルの重合の際に同時に加える方法、一部を芳香族ポリエステルの重合の際

に加え、残りをラクトンの重合の際に加える方法がある。上記触媒の使用量は、芳香族ポリエステルとラクトンの合計量に対して0～0.2重量%、特に0.001～0.1重量%が好ましい。反応温度は、芳香族ポリエステルとラクトンとの混合物が均一に溶解する温度以上の温度でかつ生成した弾性ポリエステルの融点以上の温度とする。

結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを付加重合槽へ供給する方法としては、(1)結晶性芳香族ポリエステルの製造における重合反応後、直接溶解状態で連続して供給する方法、(2)結晶性芳香族ポリエステルの製造における重合反応後、一旦チップに成形した後、溶解して連続的に供給する方法、(3)結晶性芳香族ポリエステルチップにラクトン類を添加した後、溶解して両者を連続的に供給する方法、(4)予め溶解した結晶性ポリエステルとラクトン類とを混合した後、両者を連続的に供給する方法などを採用することができる。

次に本発明方法の一実施態様例を図面を用いて

説明する。

第1図は本発明方法の一実施態様例を示すフローシートである。

まず溶解した芳香族ポリエステルはギアポンプ等の定量供給装置で混合器1に供給され、一方、あらかじめ加熱したラクトンも定量的に混合器1に供給される。なお混合器1はポリエステルとラクトンが固化しない温度に保温されている。次に混合器1より排出された混合物は付加重合槽2に連続的に供給される。付加重合槽2において混合物は所定時間付加重合された後、冷却槽3、ペレタイザ4を経てチップに成形される。得られたチップはチップホッパー5に貯蔵され、あるいは貯蔵されずに直接予熱乾燥槽6に供給される。予熱乾燥槽6は下部送入口から80℃～190℃に加熱された気体を送入し、供給される弾性ポリエステルチップを水分含有量0.01重量%以下となるまで乾燥する。次に乾燥されたチップは固相重合槽7へ、連続的あるいは回分的に供給される。固相重合槽7に充填された弾性ポリエステルチップは槽

下部に設けられた送入口から供給される170～215℃に加熱された気体中で固相重合された後、貯蔵ホッパー8に排出される。

本発明方法を実施する際の条件としては限定はされないが、供給されるラクトンはそのままあるいは予め約100～230℃、特に150～210℃に加熱しておいた方が好ましい。次に溶解された結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との付加重合反応は常圧または加圧下、温度210～280℃、好ましくは215～245℃で平均滞留時間30分～8時間、好ましくは1～3時間である。さらに固相重合する際240℃以下好ましくは170～215℃の温度で平均30分～10時間、好ましくは1～8時間滞留させることが好ましい。

なお、酸化防止剤などの添加剤は、付加重合反応前、芳香族ポリエステルとラクトンとを混合するときに配合しておいてもよい。

#### (実施例)

以下に実施例および参考例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらでもって限定さ

れるものではない。

なお、実施例において、還元比粘度、末端カルボキシル基量は以下の要領に従って測定した。

#### (1) 還元比粘度

次の条件下にて測定

溶 媒：フェノール/チソラクロロベンゼン

重量比 8/4

濃 度：50 mg/25 ml

温 度：30℃

#### (2) 末端カルボキシル基量

容器にポリエステル弾性体100mgおよびベンジアルアルコール10mlをとり、攪拌しながら200℃にて溶解した。溶解時間を2分、4分、8分とし、各々溶解後水冷し、クロロホルム10mlで希釈した。該溶液を指示薬としてフェノールフタレンを用いて0.1規定の苛性ソーダベンジアルアルコール溶液で滴定することにより、各溶解時間におけるカルボキシル基量を得た。これらの値から溶解時間0分の外挿値を求め、末端カルボキシル基量とした。

## ③ 色 調

日本電色工業KK製色設計で測定した。

## 実施例 1.

熔融したポリテトラメチレンテレフタレートチップ（還元比粘度1.130）57部、 $\epsilon$ -カプロラクトン43部、アイオノックス330、0.2部の割合で連続的に付加重合槽に供給し、230℃で平均2時間滞留させて付加重合反応した。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.330であつた。次いでチップに成形し、該チップを予備乾燥槽に供給し、130℃の加熱空気で2時間乾燥した後、固相重合槽へ供給して、200℃窒素気流下で4時間固相重合を行なつた。固相重合後の弾性ポリエステルの還元比粘度は1.690になつた。

## 実施例 2

熔融したポリテトラメチレンテレフタレート57部、 $\epsilon$ -カプロラクトン43部およびアイオノックス330 0.2部の割合で連続的に付加重合槽に供給し230℃で実施例 1.と同様に反応させて弾性ポリエステルを得た。得られたポリマーの還元

比粘度1.330であつた。次いで実施例 1.と同様にして予備乾燥後、180℃で4時間固相重合を行なつた。得られた弾性ポリエステルの還元比粘度は1.417であつた。

## 実施例 3.

熔融したポリテトラメチレンテレフタレート70部、 $\epsilon$ -カプロラクトン30部およびアイオノックス3300.2部の割合で連続的に直接付加重合槽に供給し、230℃で平均滞留時間120分間付加重合反応した。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.174であつた。次いで実施例 1.と同様にしてチップを予備乾燥槽に供給し、130℃で2時間予備乾燥後、200℃窒素気流下、4時間固相重合を行なつた。固相重合後の弾性ポリエステルの還元比粘度は1.345であつた。

## 比較例 1.

攪拌機を備えた回分式の付加重合槽にポリテトラメチレンテレフタレートチップ（還元比粘度1.130）70部、 $\epsilon$ -カプロラクトン30部およびアイオノックス330 0.2部を仕込み、窒素ガス

で十分にバージ後、攪拌しながら230℃まで昇温し、230℃で120分間熔融反応させた。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.160であつた。次いでチップに成形し、該チップを130℃の加熱空気で2時間乾燥後、固相重合槽で200℃の窒素気流下で4時間固相重合を行なつた。固相重合後の弾性ポリエステルの還元比粘度は1.322であつた。

## 参考例 1.

実施例 1.～3.および比較例 1.、2.で得られた弾性ポリエステルの末端カルボキシル基量および色調を測定した。その結果を表-1に示す。

表-1

	還元比粘度	末端カルボキシル基	カラーL/b値
実施例-1	1.690	40.4	78.0/9.8
2	1.417	44.3	76.8/10.9
3	1.345	59.8	78.0/10.2
比較例-1	1.322	63.3	72.8/16.5

表-1より明らかなように、本発明方法によつて得られた弾性ポリエステルは、還元比粘度が高く、末端カルボキシル基量が60以下であり、色調もし値75以上、b値11以下となり、回分式方法に比べ、非常に優れていることが判る。

## （発明の効果）

以上かかる構成よりなる本発明方法を採用することにより、装置運転操作が格段に容易となり、付加重合時間や重合時間が短縮し、しかも色調が良好でモノマー臭のない優れた弾性ポリエステルの得ることができる。また、得られた弾性ポリエステルは、優れたゴム弾性を有し、柔軟性、耐光性、耐熱性が優秀なため耐衝撃性成形物や繊維

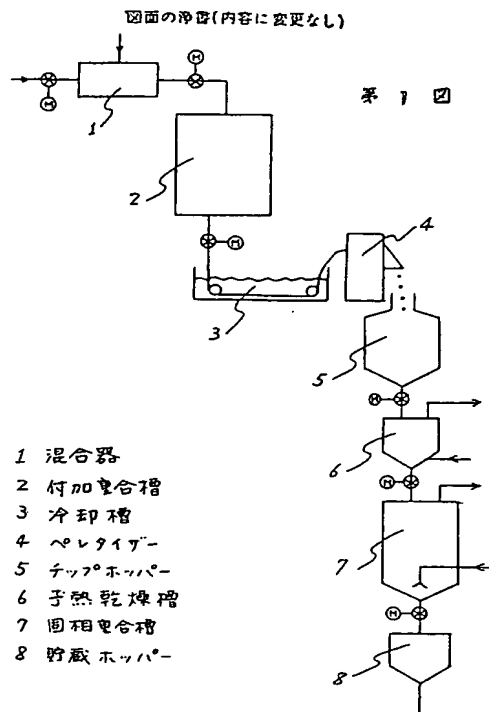
として、又他の樹脂と混合してインパクト改良剤、可塑剤等として、有用である。さらに各種添加剤、たとえば紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、顔料、離型剤などを配合することによつてその用途をさらに広げることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の一実施態様例を示すフローシートである。

第1図中1は混合器、2は付加重合槽、7は固相重合槽を示す。

特許出願人 東洋紡績株式会社



#### 手続補正書(方式)

昭和60年10月23日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

#### 図面

#### 6. 補正の内容

(i) 図面第1図を別紙のとおり訂正する。

#### 1. 事件の表示

昭和60年特許第130274号

#### 2. 発明の名称

弾性ポリエステル製造法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 瀧澤三郎

#### 4. 補正命令の日付

昭和60年9月4日

(発送日: 昭和60年9月24日)

#### 5. 補正の対象

方式  
審査

堀

